

Радиационная химия: Малоизвестная область науки

Малоизвестная область химической науки с многообещающими возможностями

Витомир Маркович

Радиационная химия – это область химической науки (по утверждению некоторых – физической химии), которая занимается изучением химических превращений в материалах под воздействием излучений высоких энергий. Излучение в ней используется в качестве инициатора химических реакций, как источник энергии, который нарушает чувствительный энергетический баланс в стабильных системах. В этом контексте она выступает в роли младшей сестры фотохимии, которая занимается теми же проблемами, однако использует в качестве инициатора другой вид электромагнитной энергии – свет. Радиационная химия не изучает радиоактивные элементы (в отличие от радиохимии), а только использует их в качестве источника излучения, всегда физически экранированного от облучаемой системы.

В настоящее время радиационная химия находит практическое применение во многих областях, включая здравоохранение, производство пищевых продуктов и сельское хозяйство, промышленность и телекоммуникационную связь. Относительно небольшое число людей осведомлено о возможностях, которые дает эта малоизвестная область науки.

Истоки и развитие

Радиационная химия как новая наука зародилась в конце XIX в., всего через несколько лет после открытия рентгеновских лучей. Нет ничего удиви-

Г-н Маркович – специалист в области радиационной химии Секции промышленных применений и химии Департамента научных исследований и изотопов. Данная статья в значительной степени основывается на дискуссиях и выводах двух последних совещаний консультативной группы, проходивших в Мэриленде, США, в 1987 г. и в Болонье, Италия, в 1988 г.

тельного, что химические эффекты рентгеновских лучей были обнаружены так быстро, если вспомнить, что даже мягкое рентгеновское излучение (излучение низких энергий порядка 100–200 кэВ) состоит из квантов, способных возбуждать или ионизировать атомы и молекулы и разрушать десятки тысяч молекулярных связей. Первым попыткам понять характер химических реакций, индуцированных излучением, мешало отсутствие достаточно мощных источников излучения, необходимых для инициирования изменений, поддающихся измерению с помощью очень грубых и нечувствительных в ретроспективе аналитических методов.

В те годы была проделана большая первооткрывательская работа. И все же эта новая наука получила признание лишь в начале 40-х годов, когда радиационные и ядерные науки переживали период бурного развития и многочисленных эпохальных открытий. Были созданы генерирующие излучение установки и радиоактивные изотопные источники, о мощности которых раньше нельзя было и мечтать. Сначала химиков попросили оказать помощь в разработке других программ, таких, например, как программа изучения воздействия радиационных эффектов на живые клетки.

Некоторые химики вскоре обнаружили, что радиационная химия в дополнение к решению практических проблем может открыть новые пути к получению имеющих фундаментальное значение знаний в области химии. Важным дополнением стало открытие наиболее мощных химических восстановителей, известных как сольватированные (гидротированные) электроны. Разработка в 60-х годах метода, известного как импульсный радиолиз, позволила еще больше раздвинуть границы химической кинетики. Была получена возможность непосредственно наблюдать самые быстрые реакции, контролируемые диффузией. В последнем компиляционном списке (1988 г.) содержится, например, около 3500 констант скорости реакций основных свободных радикалов, получаемых в облученных системах. Данная информация о скоростях

реакций имеет очень большое значение для исследователей, использующих излучения в исследованиях биологических проблем и проблем окружающей среды, в медицинской терапии (радиотерапии) и при моделировании проблем промышленной обработки и реакторной технологии.

Радиационная химия, несомненно, превратилась в широкую химическую дисциплину. Используемые методы и полученные знания находят применение в широком диапазоне научных дисциплин и отраслей промышленности. Однако, нашла ли она адекватное признание хотя бы среди профессионалов в соответствующих областях? Существует общее мнение, что лишь относительно небольшое число ученых понимает, что радиационная химия сулит целый ряд преимуществ в основных областях общей и прикладной химии, физической химии и биологии.

Влияние на другие науки

Важное преимущество радиационной химии заключается в возможности ее использования для получения и изучения почти любого вида химически активных атомных частиц, принимающих участие в химических реакциях, синтезе, промышленных процессах или биологических системах. Эти методы можно применять для изучения газообразных, жидких, твердых или гетерогенных систем. Объединив различные методы радиационной и аналитической химии, можно изучать механизм и кинетику химических реакций.

К числу примеров применения в других науках относятся:

Химия свободных радикалов. Свободные радикалы – это короткоживущие химически активные атомные частицы, являющиеся промежуточным продуктом химических реакций. Они играют важную роль в окружающей нас среде, включая атмосферу (обеднение озоном, кислотные дожди, смог), и промышленных процессах. Радикальные реакции в живых клетках (растения, животные и человеческий организм) могут оказывать как вредное, так и полезное воздействие. Особое значение имеют окси- и пероксирадикалы, образуемые в жидких и органических системах в присутствии кислорода. Свободные радикалы, получаемые под воздействием излучения, убивают опухолевые клетки, в нашем организме они используются для уничтожения вредных микроорганизмов. Легко понять, что знание реакций с участием свободных радикалов необходимо в различных областях, таких как: биология, биохимия, медицина, наука о пищевых продуктах, консервирование пищевых продуктов и в промышленности. Несмотря на то, что свободные радикалы можно получить и другими способами, радиационная химия остается важным источником информации.

Общая химия (органическая и неорганическая). Радиационная химия позволила впервые осуществить подробную идентификацию и исследование многих короткоживущих промежуточных продуктов химических реакций. Она является источником большого объема данных, которые позволили лучше

Радиационная химия

Специалисты по радиационной химии заинтересованы в различных видах излучений:

- электромагнитные (рентгеновские и гамма-лучи)
- заряженные частицы (включая электроны, позитроны, протоны и тяжелые ионы)
- нейтральные частицы (нейтроны)

Такие излучения, как правило, имеют энергию порядка нескольких килоэлектрон-вольт ($kэВ=10^3$ эВ) или миллионов электрон-вольт ($MэВ=10^6$ эВ). Эти энергии по своему значению на много порядков выше энергий ионизации и возбуждения электронов в атомах и молекулах (десятки эВ) или энергий связи атомов в молекулах (несколько эВ). Одна частица, или квант, электромагнитного излучения может возбудить или ионизировать множество молекул, демонстрируя тем самым высокую эффективность преобразования энергии излучения в химические эффекты.

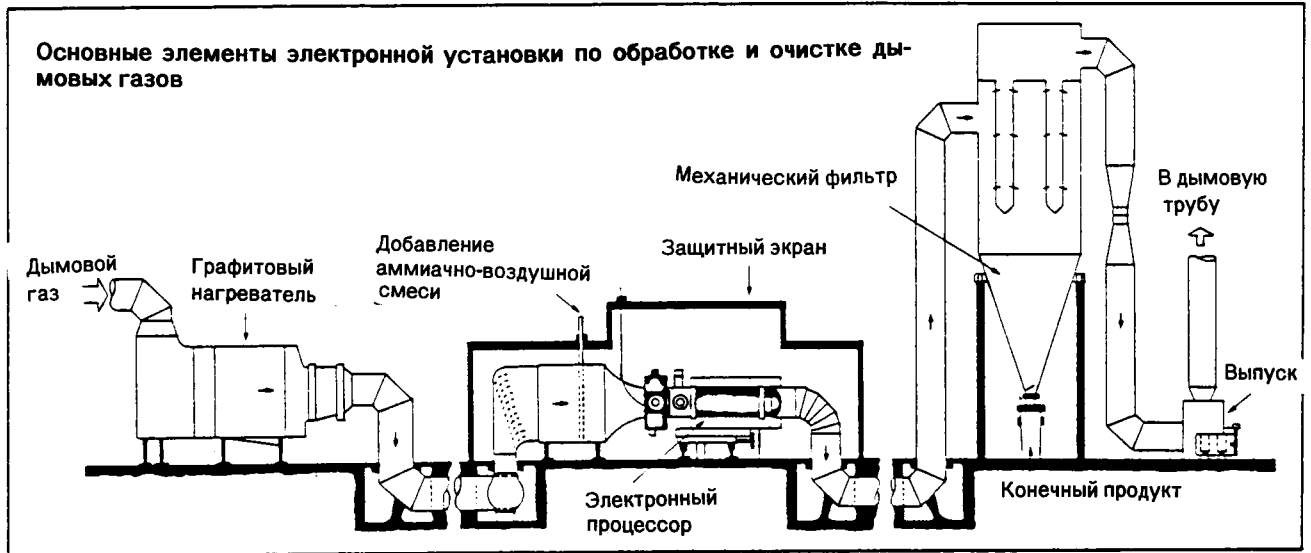
Большинство радиационно-химических экспериментов проводится с использованием гамма-излучения (от изотопного источника кобальт-60) или электронов высоких энергий (от ускорителей электронов с энергией в несколько МэВ). Такие же излучения используются и в промышленности. Взаимодействуя с веществом, эти излучения смещают только орбитальные электроны и производят возбужденные атомы, свободные радикалы и ионы. Эти энергии излучений не индуцируют радиоактивность в веществе, подвергнувшись их воздействию.

И, в заключение, растет интерес к использованию пучков нейтронов, тяжелых ионов и электронов очень низких энергий (значительно ниже 0,1 МэВ).

понять пути некоторых сложных реакций и смоделировать различные системы. Широко исследовались основные химические и физические процессы, известные как перенос заряда, перенос возбуждения, реакции радикал-радикал, реакции радикал-молекула.

Химическая кинетика. Импульсный радиолиз позволил осуществить спектральную идентификацию чрезвычайно химически активных и короткоживущих свободных радикалов, радикальных ионов и возбужденных атомных частиц. С помощью импульсного радиолиза можно наблюдать очень быстрые процессы, которые, как правило, протекают в течение нескольких наносекунд (10^{-9} с) и микросекунд (10^{-6} с) и даже в течение нескольких пикосекунд (10^{-12} с). Короткие импульсы интенсивных пучков электронов используются наравне с быстрыми и чувствительными методами детектирования. К их числу относятся методы, известные как поглощение, эмиссия и рассеяние света, проводимость (для заряженных частиц), спектры электронно-спинового резонанса (ЭСР) (для свободных радикалов) и оптический комбинационный спектр.

Ядерная химия и применение в ядерной области. Радиационная химия имеет важное значение для понимания и управления процессами в ядерных



Одна из новых областей применения радиационно-химической технологии связана с удалением токсичных газов из газообразных отходов ТЭЦ, работающих на органическом топливе. Дымовые газы подвергаются облучению в присутствии аммиака; в результате процесса обработки электронным пучком удаляется двуокись серы и окись азота и получается дополнительный побочный продукт, из которого можно изготавливать сельскохозяйственные удобрения.

реакторах, в которых вода используется в качестве замедлителя и теплоносителя, и, конечно, подвергается радиолитизу. К числу других проблем, связанных с радиационными химическими эффектами, относятся коррозия, контроль за кислотностью и разложение органических материалов.

Практическое применение

Практическое применение радиационной химии дает далеко идущие результаты, особенно в промышленности*. Радиационная модификация различных полимеров – это одна специфическая, представляющая интерес область применения радиационной химии.

Радиационное сшивание полимеров используется в коммерческих масштабах в кабельной промышленности для повышения высокотемпературных характеристик изоляционных материалов, а также в шинной промышленности. Эти материалы широко используются в различных отраслях промышленности, включая космическую и авиационную, автомобильную, электронную, телекоммуникационную промышленность и гражданское строительство. Использование излучений значительно облегчает производство деформирующихся под воздействием тепла изделий (кинопленка, магнитная пленка, трубы, разъемы).

*См., например, *Бюллетень МАГАТЭ*, т. 27, № 1 (1985 г.), стр. 36.

Радиационной стерилизации одноразовых медицинских изделий отдается предпочтение в медицинской промышленности. Обеззараживание косметических изделий и некоторых фармацевтических препаратов, сырьевых материалов в фармацевтической промышленности также получает все более широкое признание. Эти области применения в значительной степени зависят от знания воздействий излучений на материалы.

Радиационное отверждение основывается на радиационной полимеризации. Оно дает возможность получить продукцию высшего качества по сравнению с методами теплового и ультрафиолетового отверждения, уменьшая при этом или полностью устраняя загрязнение окружающей среды, а также снижая общие издержки производства. Этот метод применяется, например, для нанесения покрытий, отверждения клеев и пластиков, а также в печати.

Облучение пищевых продуктов – это процесс, признание которого основывается на биологических и органолептических испытаниях, а также на знании химических эффектов излучений, влияющих на пищевые продукты и их ингредиенты. Можно совершенно спокойно сказать, что о химии облученных пищевых продуктов известно больше, чем о тепловой или какой-либо иной обработке пищевых продуктов.

Новые области применения включают в себя радиационную обработку дымовых газов ТЭЦ, рабо-

тающих на угле или мазуте, в целях удаления токсичных компонентов, двуокиси серы и окиси азота для защиты окружающей среды. Из продуктов обработки можно изготавливать сельскохозяйственные удобрения*. Другие исследования сосредоточены на применении излучений в биомедицине для радиационной модификации поверхности полимеров или иммобилизации различных биологически активных материалов**.

Тенденции и события

В ноябре 1988 г. в Болонье, Италия, МАГАТЭ организовало совещание консультативной группы экспертов по радиационной химии с целью оценки тенденций и состояния разработок в 17 государствах. В совещании приняли участие эксперты из Австрии, Великобритании, Венгрии, ГДР, Дании, Израиля, Индии, Италии, Канады, Китая, Нидерландов, Польши, Соединенных Штатов, Советского Союза, Франции, ФРГ и Японии.

В докладах, представленных на совещании, анализировался целый ряд новых областей применения радиационной химии. К числу новых разработок относятся полимерные системы фотохимического накопления энергии, радиационно чувствительные/устойчивые полимеры, методы защиты окружающей среды (например, обработка загрязнителей воды), воздействие облучения на коррозию и иммобилизация лекарственных препаратов и биологически активных материалов.

Размышления о будущем. Учитывая вклад радиационной химии в науку и промышленность, хочется задать вопрос: а что ее ждет впереди? Полностью ли признан и используется ее потенциал? Где находится в настоящее время радиационная химия как научная дисциплина? Что с ней произойдет в ближайшем будущем?

Имеются тревожные симптомы.

Несмотря на утвердившуюся роль радиационной химии, ее сообщество относительно невелико. В мире насчитывается всего несколько сот ученых, активно ведущих фундаментальные исследования, и примерно такое же количество специалистов в промышленности, занимающихся радиационной обработкой.

В большинстве стран мира, за редким исключением, наблюдается непрерывный спад в выделении ресурсов на развитие радиационной химии. И что более важно, радиационная химия как научная дисциплина не изучается или почти исчезла из учебных программ большинства университетов.

Такое неблагоприятное состояние дел обусловлено тем фактом, что для проведения активных исследований требуется наличие дорогостоящих источников излучения, например, электронных ускорителей или не столь дорогих, но менее гибких источников гамма-излучения, таких как кобальт-60 с ограниченными возможностями применения. Кроме того, может потребоваться сложное и дорогостоящее аналитическое оборудование. В силу этих причин большинство специалистов в области радиационной химии работают или в ядерных научно-исследовательских организациях, или вынуждены использовать для своей работы установки, расположенные в других учреждениях. С одной стороны, это можно рассматривать как положительный фактор, обеспечивающий прекрасную техническую поддержку и позволивший получить доступ к источникам излучения. Однако, с другой стороны, он имел отрицательные последствия, т.к. отделил специалистов по радиационной химии от основного химического сообщества. Действительно, в последнее время наблюдается скорее спад, чем рост интереса к этой дисциплине в университетах. Поэтому большинство преподавателей и студентов химических факультетов не знакомы или имеют отдаленное понятие о вкладе, который радиационная химия могла бы внести в их работу. В какой-то степени это можно понять, т.к. влияние радиационной химии не носит четко выраженного характера, и много раз научное сообщество не признавало, что информация была получена с помощью радиационно-химической методологии.

Во многих случаях успешное промышленное применение радиационной технологии являлось прямым результатом увеличения капиталовложений в исследования по радиационной химии. Однако в развивающихся странах передача радиационной технологии не всегда адекватно подкрепляется крепкой базой фундаментальных исследований. В промышленно развитых странах наблюдается тенденция к сворачиванию соответствующих фундаментальных исследований после принятия технологии на вооружение промышленностью. Если не повернуть эти тенденции вспять и не исправить сложившуюся ситуацию, то не будут полностью реализованы возможности непрерывного получения выгоды от использования радиационной технологии.

Некоторые благоприятные события

Существуют признаки некоторых положительных сдвигов. Малайзия, например, отдает приоритет новым технологиям, включая радиационную. В медицинской промышленности в течение многих лет осуществляется стерилизация медицинских перчаток с помощью гамма-излучения. Второй промышленный гамма-излучатель был недавно установлен в Ядерном центре под Куала-Лумпур. Кроме того, предпринимаются усилия по внедрению технологии отверждения с помощью ультрафиолетовых и электронных пучков в местную промышленность, рассматриваются также возможности использования методов радиационной вулканизации

*См. *Бюллетень МАГАТЭ*, т. 29, № 2 (1987 г.), стр. 29 и документ МАГАТЭ TECDOC-428 (1987 г.)

**См. документ МАГАТЭ TECDOC-486 (1988 г.)

каучукового латекса. Понимая необходимость укрепления базы фундаментальных исследований, Ядерный центр с помощью МАГАТЭ организовал в 1988 г. национальные учебные курсы по фундаментальной радиационной химии и ее применению. Четыре иностранных лектора и местный персонал провели 80-часовые учебные курсы для 18 участников и целого ряда наблюдателей.

В Японии Исследовательский центр радиационной химии Такасаки (TRCRE) Японского исследовательского института атомной энергии выступает в роли эффективного связующего звена между прикладной радиационной химией и промышленностью. В результате совместных усилий радиационно-химическая технология находит новые сферы применения в области полимерных материалов. Интенсивно изучается применение методов радиационной обработки в целях защиты окружающей среды. Один из новых проектов TRCRE заключается в использовании ионных пучков в материаловедении и биологии. Планируется создание целого ряда установок, генерирующих ионные пучки, которые будут использованы в целях международного сотрудничества в этой области.

Благодаря обмену информацией в мире расширяется также база технических знаний о радиационно-химических методах и их применении. Крупный симпозиум, проходивший в Марль-ле-Рой, Франция, в 1988 г., привлек внимание примерно 100 франкоговорящих ученых, занимающихся фундаментальными или прикладными исследованиями в области радиационной химии. Данный симпозиум представил возможность проанализировать исследования и будущее радиационной химии во Франции. Эта

страна имеет особенно большой продуктивный опыт в этой области.

В СССР в московском издательстве „Наука” недавно была опубликована прекрасная и всеобъемлющая монография по современной радиационной химии под редакцией А.К. Пикаева (только на русском языке). Три тома монографии посвящены фундаментальными принципами и экспериментальным методам и методикам, радиолизу газов и жидкостей, а также твердых тел и полимеров, включая прикладные аспекты.

Будущие шаги

Для обеспечения эффективной передачи радиационной технологии заинтересованным странам необходимо, по-видимому, оказать сильную поддержку фундаментальным радиационным исследованиям.

Одним из ближайших шагов в этом направлении могло бы стать внедрение информации, полученной в результате радиационно-химических исследований, в различные традиционные области химии. Таким образом, радиационная химия как научная дисциплина могла бы занять достойное место в учебных программах химических факультетов наряду с радиохимией и фотохимией. Выражается надежда, что Агентство в сотрудничестве с государствами-членами могло бы сыграть заметную роль в этих усилиях, сделав их частью своей работы в этой важной области.

